

論文: Study on the Effect of Aggregation Structure of Segmented Polyurethanes on their Adhesion Properties
(接着物性へのセグメンティッドポリウレタンの凝集構造の影響に関する研究)

長崎大学大学院生産科学研究科

Teerin Kongpun

ウレタン接着剤はポリオール、ジイソシアネート、硬化剤を原料とするマルチブロック共重合体であり、工業用材料から医療用材料まで幅広く用いられている。ウレタン接着剤には、ホットメルト、反応性、水性タイプ等があるが、種々の構造をもつ原料がポリウレタン接着剤の製造に用いられている。ウレタン接着剤の主な接着機構は基質表面の活性水素とイソシアネートとの反応あるいは極性基の水素結合により、強い化学結合あるいは物理相互作用によると考えられている。しかしながら、ポリウレタンの高次構造は非常に複雑であり、接着物性と凝集構造の関係は未解明な点が多い。

本論文は、ポリウレタン接着剤、特にホットメルト型、反応型接着剤におけるマイクロ凝集構造と接着物性の関係の解明を目的として、ポリウレタンの化学構造、被着体の構造と性質、外的要因である接着条件等の因子の影響について詳細に調べた。

主論文は6章からなる。第1章には、研究の背景、既往の研究、目的、及び本論文の構成について述べた。

第2章では、セグメンティッドポリウレタンに異なる濃度の架橋点を導入することによりマイクロ凝集構造を変化させたホットメルト接着剤を合成し、接着挙動への影響を明らかにしている。セグメンティッドポリウレタンはポリ(オキシテトラメチレン)グリコール, 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び硬化剤としてブレンド比の異なる1,4-ブタンジオール/1,1,1-トリメチロールプロパン(1,4-BD/TMP= 100/0、90/10、75/25、50/50)から合成された。TMPのブレンド比の増加、すなわち架橋点濃度が増加すると、接着強度、濡れ性は減少した。ハードセグメントの凝集の阻害による球晶の生成、マイクロ相分離、表面自由エネルギー、T型剥離強度の著しい減少を見いだした。

第3章では、反応性接着剤の凝集構造と接着挙動へのポリマーグリコール構造の影響を調べた。まず、ポリエーテル及びポリエステル系グリコールを用いてセグメンティッドポリウレタンを硬化温度傾斜法により合成し、ガラス転移温度、ハードドメインの融点、球晶サイズと数、力学物性を調べ、生成したセグメンティッドポリウレタンが傾斜物性を持つこと、その程度はポリエーテル系の方が大きいことを見いだした。また、これらのポリウレタンを用いてコロナ放電により表面改質したポリプロピレンフィルムへのセグメンティッドポリウレタンの接着挙動を調べ、セグメンティッドポリウレタンの基剤の構造および球晶の影響を明らかにした。

第4章では、反応性接着剤のマイクロ凝集構造と接着挙動への硬化温度の影響を調べた。セグメンティッドポリウレタンを4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート, 1,4-ブタンジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコールを用いて、プレポリマー法で合成した。硬化温度を50、75、125℃と変化させた。膨潤試験、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量

測定、接触角測定、アルミ板との T 型剥離試験によりマイクロ凝集構造と接着特性を評価した。硬化温度を上昇すると、ハードセグメントが成長、凝集し物理架橋を生じるため、ハードセグメントドメインの融点、ソフトセグメントのガラス転移温度とも上昇し、接着強度としてセグメンティッドポリウレタンを合成した。硬化温度が高いと、架橋密度と表面エネルギーは減少した。100℃以上で硬化したセグメンティッドポリウレタンの表面自由エネルギーの極性成分と接着強度は低温硬化したそれより弱いことを見いだした。これらの結果は極性であるハードセグメント成分がセグメンティッドポリウレタンの極表面ではわずかにしか存在しないことを示唆した。

第 5 章では反応性接着剤の凝集構造と接着挙動への雰囲気中の水分の影響を調べた。雰囲気中の相対湿度 37、50、75RH%としてセグメンティッドポリウレタンを合成した。相対湿度が増加により、架橋密度の増加、膨潤度の減少、ガラス転移温度の上昇、球晶サイズの減少を明らかにした。湿分により導入される架橋点によりセグメンティッドポリウレタンのマイクロ相混合が進行することを明らかにした。表面エネルギー、濡れ性、T 型剥離強度の減少を見いだした。

第 6 章では、本研究の総括を行うとともに、今後の展望について述べた。